

10/525359

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG

Rec'd PCT/PTO 23 FEB 2005

525359

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. März 2004 (04.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/018091 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01J 19/00,  
35/04, 23/42, C01B 3/40

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009203

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. August 2003 (20.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 39 550.0 23. August 2002 (23.08.2002) DE  
102 43 002.0 17. September 2002 (17.09.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): PRESTING, Hartmut [DE/DE]; Erhard-Grözing-  
Str. 64, 89134 Blaustein (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KONLE, Johannes

[DE/DE]; Hirschstrasse 9, 89269 Vöhringen (DE).  
PRESTING, Hartmut [DE/DE]; Erhard-Grözing-Str.  
64, 89134 Blaustein (DE). SOMMER, Marc [DE/DE];  
Loherstr. 3, 89081 Ulm (DE).

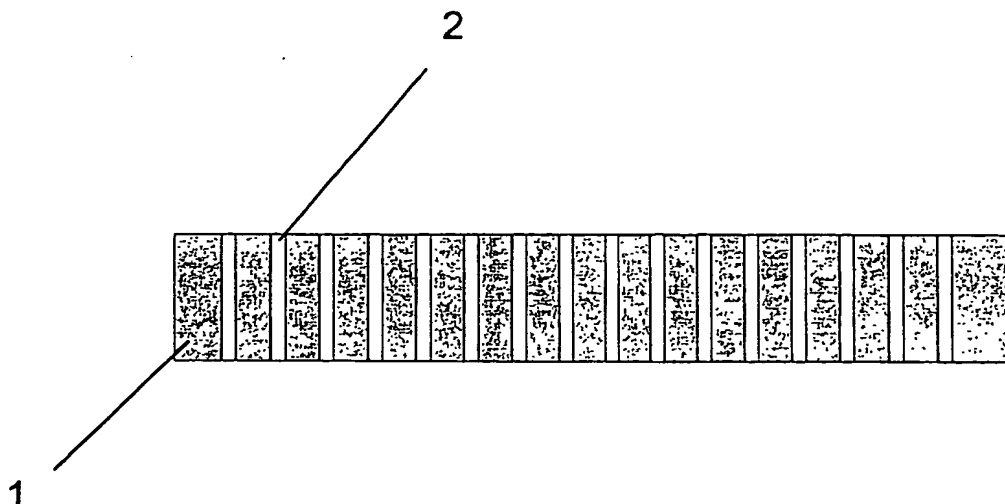
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MICROSTRUCTURED CATALYST BODY AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: MIKROSTRUKTURIERTER KATALYSATORKÖRPER UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG



(57) Abstract: The invention relates to a catalyst body with one or several layer elements with etched cavities, through which flowing media may flow, such as for example, pores or channels. The cavities are essentially arranged perpendicular to the layer elements and the production is by means of etching methods from semiconductor technology.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Katalysatorkörper mit einem oder mehreren Schichtelementen mit geätzten, von strömungsfähigen Medien durchströmbar Hohlräumen wie bspw. Poren oder Kanälen wobei die Hohlräume im wesentlichen senkrecht zu den Schichtelementen angeordnet sind und dessen Herstellung mit tels Ätzverfahren aus der Halbleitertechnologie.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/018091 A1



PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

DaimlerChrysler AG

Mikrostrukturierter Katalysatorkörper und Verfahren zu dessen  
Herstellung

- 5 Die Erfindung betrifft mikrostrukturierte Katalysatorkörper für chemische Reformer zur Anwendung bspw. in Brennstoffzellensystemen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

10 Als Resultat von immer drastischeren Auswirkungen der Energiegewinnung aus fossilen Brennstoffen und unter dem Aspekt des ressourcenschonenden Umganges mit Energieträgern haben Brennstoffzellen als effiziente und umweltfreundliche Alternative ein sehr hohes Marktpotential. Auch im Automobilsektor wird seit langer Zeit die Brennstoffzellentechnologie erfolgreich  
15 reich getestet. Dabei besteht eine Variante darin, den für die Brennstoffzellen benötigten Wasserstoff erst im Automobil aus flüssigen Kraftstoffen wie Methanol oder herkömmlichen Benzin zu gewinnen. Dazu ist im Automobil jedoch ein sog. Reformierungsprozess notwendig, der langkettige Kohlenwasserstoffe in Wasserstoff und Kohlendioxid umwandelt. In diesem  
20 Fall wird dazu ein Verfahren verwendet, bei dem die Ausgangskomponenten (Wasser und/oder Luft und flüssige Kohlenwasserstoffe) bei hohen Temperaturen durch die Einwirkung eines Katalysators die Endprodukte wie bspw. Wasserstoffe freisetzen.

25 Dieser Prozess kann in zwei Stufen unterteilt werden: In der Reformierungsreaktion, die je nach Reformierungsverfahren stark endotherm, stark exotherm oder autotherm verlaufen kann, wird der Kohlenwasserstoff zusammen mit Wasser und/oder  
30 Luft u.a. in Kohlenmonoxid und molekularen Wasserstoff umge-

setzt. Da die flüssigen Ausgangsprodukte unter hohen Druck gesetzt werden können und der im Abgas befindliche Rest-Wasserstoff (der in der Brennstoffzelle nicht umgesetzt werden konnte) z.B. zur Heizung der ersten Reaktorstufe genutzt werden kann, besitzt dieser Prozess ein sehr hohes Potenzial zur Miniaturisierung aller beteiligten Komponenten. Dazu ist aber zwingend ein hoher Wirkungsgrad der ersten Stufe erforderlich, in der der benötigte Wasserstoff katalytisch erzeugt wird.

10 Für den beschriebenen Reformierungsprozess werden üblicherweise sogenannte katalytische Reformer eingesetzt. Hierbei handelt es sich in der Regel entweder um poröse Metallstrukturen bzw. -schäume oder um mikrostrukturierte Schichtstrukturen mit einer großen, üblicherweise mit einer katalytisch  
15 aktiven Schicht versehenen Oberfläche. Entscheidende Kriterien für den Umsetzungsgrad der Reaktanden ist hierbei zum einen das Oberflächen/Volumenverhältnis des Reaktors, die Druckdifferenz über die Mikrostruktur sowie der Wärmeaustausch an der Grenzfläche zu den Reaktanden. Daneben spielt  
20 aber auch Temperaturstabilität und Beständigkeit des verwendeten Materials gegenüber Temperaturzyklen eine bedeutende Rolle.

In der US 5 811 062 wird ein derartiger katalytischer Reformer  
25 vorgestellt. Der im dort beschriebenen Reformer verwendete Katalysatorkörper besteht im wesentlichen aus einem Stapel von miteinander verbundenen Schichtelementen aus Metall, Keramik oder einem Halbleitermaterial, in die durch Mikrostrukturierungsverfahren wie z. B. Ätzverfahren Hohlräume wie  
30 bspw. Kanäle oder Poren eingebracht sind. Hierbei ist die Geometrie der Mikrostrukturen so gewählt, dass zum einen der Durchtritt der Reaktanden von Schichtelement zu Schichtelement durch makroskopische Öffnungen und zum anderen die Strömung der Reaktanden entlang der Schichtelemente durch in die  
35 Oberflächen der Elemente eingebrachte Hohlräume erfolgt. Diese Anordnung weist jedoch eine Reihe von Nachteilen auf.

So wechseln die Reaktanden beim Passieren des Reformers mehrfach die Strömungsrichtung, wodurch sich der Strömungswiderstand des Reformers erhöht.

5 Ferner ist das Miniaturisierungspotential der in der genannten Schrift beschriebenen Anordnung begrenzt, da pro Schichtelement jeweils nur eine Ebene von entlang der Oberfläche verlaufenden Hohlräumen realisiert werden kann und aus Stabilitätsgründen die Dicke der einzelnen Schichtelemente einen bestimmten Wert nicht unterschreiten darf.

10 Darüber hinaus ist das Herstellungsverfahren des beschriebenen Reformers aufwendig und damit teuer, da sehr viele entlang der Oberfläche verlaufende Hohlräume zu realisieren sind und die einzelnen Schichtelemente unterschiedliche Geometrien aufweisen.

15 Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Katalysatorkörper für katalytische Reformer zu realisieren, der einfach und kostengünstig herstellbar ist und bei minimalen Außenabmessungen eine maximale reaktionswirksame Oberfläche sowie  
20 einen möglichst geringen Strömungswiderstand aufweist sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung anzugeben.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der in den unabhängigen Ansprüchen 1, 8, 16 und 18 beschriebenen Vorrichtungen und  
25 Verfahren gelöst. Die in den Unteransprüchen beschriebenen Merkmale bilden vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung.

Der erfindungsgemäße Katalysatorkörper besteht aus einer gestapelten Schichtstruktur aus einzelnen Schichtelementen wie  
30 in Fig. 1 (Querschnitt durch ein Schichtelement) dargestellt. Hier verlaufen die Hohlräume 2, beispielsweise Poren oder Kanäle im wesentlichen senkrecht zur Schichtoberfläche durch die einzelnen Schichtelemente 1 hindurch. Diese Anordnung weist eine Reihe von Vorteilen auf:

35 Die Reaktanden durchströmen den Reaktor im wesentlichen geradlinig. Dadurch wird der Strömungswiderstand der Anordnung

verringert und damit der maximal mögliche Durchsatz deutlich erhöht.

Ferner läßt sich der erfindungsgemäße Katalysatorkörper ausgezeichnet miniaturisieren, da sich durch die senkrechte Anordnung der Hohlräume der Minimalabstand der einzelnen Hohlräume voneinander drastisch verringern läßt. Abstände im Bereich von 50nm sind problemlos erreichbar; ein Wert, der für die oben angegebene konventionelle Struktur vollständig unrealistisch erscheint, da einzelne Schichtelemente dieser geringen Dicke mit bekannten Herstellungsverfahren weder herstell- noch strukturierbar sind.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß im Unterschied zu der in der US 5 811 062 beschriebenen Vorrichtung identische Schichtelemente verwendet werden können, was die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatorkörper deutlich vereinfacht und somit verbilligt; zur Strukturierung aller Elemente kann der gleiche Prozess verwendet werden.

Besonders vorteilhaft ist es, die Schichtelemente aus Silizium oder einem Silizium-Mischkristall auszuführen.

Durch die Verwendung von Silizium als Trägerstruktur für den Katalysator besteht die Möglichkeit, die Geometrie, Porosität und Porendurchmesser des Reformers in einem sehr großen Bereich optimieren zu können. Der Porendurchmesser in Silizium kann zwischen ca. 0.8µm und mehreren 100µm variiert werden und so den Anforderungen zum optimalen Durchfluß, der Reaktionskinetik und der Gasumsetzung angepaßt werden.

Silizium ist zudem äußerst temperaturstabil und selbst gegenüber häufigen Temperaturzyklen nicht anfällig.

Die Ätzung von Silizium ist durch die ausgereifte Si-Prozesstechnologie darüber hinaus sehr kostengünstig.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, dass die Abmessungen der Hohlräume sowohl entlang der Strömungsrichtung als auch senkrecht dazu variabel gestaltet werden. Beispielsweise ist es denkbar, dass sich die durch den Katalysatorkörper verlaufenden Kanäle entlang der Strö-

mungsrichtung verjüngen. Auf diese Weise wird es möglich, ein unter reaktionskinetischen Gesichtspunkten besonders vorteilhaftes Druck- und Geschwindigkeitsprofil im Reaktor einzustellen.

5

Zur Verbesserung der Haftung eines Katalysatormaterials auf dem Katalysatorträger ist es ferner vorteilhaft, eine Metallisierungsschicht auf dem Trägermaterial vorzusehen. Besonders bewährt hat sich hier Aluminium, für dessen Prozessierung umfangreiche Erfahrungen aus der Halbleitertechnologie vorliegen.

Selbstverständlich ist es für eine effiziente katalytische Wirkung des Reformers besonders vorteilhaft, auf die innere Oberfläche ein katalytisch aktives Material aufzubringen. Besonders geeignet ist hierfür Platin, allerdings sind auch andere Katalysatormaterialien denkbar.

Zur Verringerung des Strömungswiderstands des Katalysatorkörpers ist es vorteilhaft, die Anzahl der verschlossenen Kanäle, (sog. „dead ends“) in der Struktur zu minimieren. Hierzu ist es erforderlich, die Enden der einzelnen Kanäle am Übergang zwischen zwei Schichtelementen passgenau aneinander auszurichten. Hierbei ist es besonders vorteilhaft, beim Strukturierprozess der Schichtelemente Justiermarken vorzusehen. So können beispielsweise die einzelnen Schichtelemente an ihren Außenkanten mit schräg abfallenden MESAFLANKEN versehen werden, die passgenau in eine entsprechende Ausnehmung auf der Rückseite des benachbarten Schichtelementes angeordnet werden können. Diese mechanischen Justierelemente können durch einen weiteren Extraschritt beim Ätzen der Hohlräume in das Substrat ohne großen Aufwand hergestellt werden. Somit lassen sich die einzelnen Schichtelemente exakt aneinander ausgerichtet in beliebiger Anzahl stapeln; die dabei erreichte Präzision wird anschaulich klar, wenn man sich vor Augen führt, dass ein auf diese Weise hergestellter Katalysatorträger

ger mit einer Dicke im Zentimeterbereich in Richtung der Hohlräume durchsichtig erscheint.

5     Zur Einstellung der optimalen Reaktionstemperatur ist es vorteilhaft, eine integrierte Widerstandsheizung vorzusehen. Hierzu kann durch geeignete Dotierung des Siliziums die gewünschte Leitfähigkeit oder das gewünschte Leitfähigkeitsprofil eingestellt werden. Legt man nun an den Halbleiter-Katalysatorkörper eine Spannung an, so wird dieser durch den  
10    fließenden Strom aufgeheizt; mittels einer Stromregelung wird die gewünschte Reaktionstemperatur einstellbar. Hierzu ist es besonders vorteilhaft, Halbleiter mit guter Wärmeleitfähigkeit wie z. B. Silizium als Katalysatorträger zu verwenden.

15    Es hat sich bewährt, den Katalysatorkörper nach dem folgenden Verfahren herzustellen:

Ein geeignetes Ausgangsmaterial bilden z.B.  $\sim 300\mu\text{m}$  dicke, p-dotierte Siliziumsubstrate mit 10cm Durchmesser. Zunächst werden in die Substrate z. B. mittels des anodischen Ätzverfahrens oder eines Trockenätzverfahrens die im wesentlichen  
20    zur Schichtoberfläche senkrechten Poren eingeätzt. Anschließend kann das nunmehr poröse Substrat in Stücke mit den gewünschten Abmessungen gesägt werden, die je nach Dicke der porösen Schichtelemente mehrmals aufeinandergestapelt und  
25    beispielsweise in einem Gehäuse aus rostfreiem Stahl fixiert werden.

Besonders vorteilhaft ist es hierbei, als nasschemisches Ätzverfahren das sogenannte anodische Ätzen zu verwenden. Eine  
30    beispielhafte Anordnung hierzu ist in Fig. 2 dargestellt. Als Elektrolyt 2 wird eine wässrige Lösung aus HF:Dimethylformamid (DMF) oder HF:Isopropanol in einem Behälter 5 verwendet. Die Ätzung erfolgt in der Regel galvanostatisch, also mit konstantem Strom zwischen der Anode 4 und der Kathode 1.  
35    Hier spielt die an der Elektrolytgrenzfläche im Halbleiterwafer 3 entstehende Verarmungszone (oder Raumladungszone) eine entscheidende Rolle bei der Bildung der Hohlräume: Der Diffu-



sionsstrom von Ladungsträgern überwiegt je nach Form der geätzten Hohlräume gegenüber Strömen durch Tunneln oder thermische Anregung. Ein anisotropes Ätzen der Hohlräume findet statt, wenn der Abstand einzelner Hohlräume geringer ist als die doppelte Dicke der Verarmungszone, da dann der Ladungsträgertransfer zu den Hohlraumwänden blockiert wird. Da die Raumladungszone durch die angelegte Spannung sowie die Dotierung des Substrates bestimmt wird, kann durch gezielte Änderung dieser Parameter die Form und Dichte der Hohlräume beeinflusst werden. Sowohl Durchmesser als auch die Dichte der geätzten Hohlräume können bei diesem sogenannten "selbstorganisierten Ätzen" durch die Wahl der Substratdotierung angepaßt werden. Ein wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens ist damit erreichbare hohe Oberflächen-/Volumenverhältnis.

Da es bisher aus technologischen Gründen nicht möglich ist, durch anodisches Ätzen einen Wafer bis zur Rückseite komplett durch zu ätzen, muß die poröse Schicht durch einen Abhebeprozess abgelöst werden. Dazu wird bei der gewünschten Hohlraumtiefe die Stromdichte zum Ätzen innerhalb weniger Sekunden deutlich erhöht, wodurch es an den Spitzen der Hohlräume zu einem drastischen Anstieg des Ladungsträgertransfers kommt und das Silizium dort isotrop geätzt wird. Als Folge wird die Schicht mit den geätzten Hohlräumen vom Substrat abgehoben.

Eine weitere vorteilhafte Variante des Ätzverfahrens ist die Ätzung von Hohlräumen mittels Plasmaätzung. Das Verfahren, bei dem die Prozessgase  $C_4H_8$  und  $SF_6$  eingesetzt werden, erlaubt dabei eine anisotrope Ätzung mit Aspektverhältnissen (Verhältnis Hohlraumdurchmesser/Hohlraumlänge) von rund 1:20. Für eine Waferdicke von  $300\mu m$  kann der Durchmesser der plasmageätzten Hohlräume demnach etwa  $15\mu m$  oder darüber liegen. Mit diesem Verfahren kann ein Substrat auch vollständig durchgeätzt werden. Die Ätzrate in diesem Plasmaprozess beträgt ca.  $80\mu m/h$ .

Das oben beschriebene Verfahren zum anodischen Ätzen von Silizium kann dahingehend modifiziert werden, daß durch einen

photolithographischen Prozess die Position der Hohlräume an der Oberfläche kontrolliert werden kann. In Verbindung mit einer Justierung der Schichtelemente gegeneinander können so sog. "dead ends" (einseitig geschlossene Hohlräume) im Katalysatorkörper weitgehend vermieden werden. Dazu wird zunächst auf der Oberfläche des Substrates eine ca.  $2\mu\text{m}$  dicke Siliziumdioxid-Schicht mit einer Fotomaske strukturiert, so daß die späteren Stellen der Hohlräume durch eine Oxidätzung mit BHF frei geätzt werden können. Durch diese Oxidmaske auf der Si-Oberfläche werden durch die anschließende Ätzung mit einer KOH-Lösung invertierte Pyramiden in das Silizium geätzt. KOH ätzt selektiv auf bestimmte Kristallrichtungen von Si; (111) Oberflächen des Kristalls werden durch die Ätze praktisch nicht angegriffen, wodurch auf der (100) Si-Oberfläche Vertiefungen mit invertierter Pyramidenstruktur entstehen (Winkel gegenüber  $\langle 100 \rangle$  Oberfläche  $54^\circ$ ). Für eine anschließende anodische Ätzung kann die Seitenlänge der invertierten Pyramiden durch die verwendete Oxidmaske zwischen ca.  $2\mu\text{m}$  und  $\sim 20\mu\text{m}$  eingestellt werden. Da die Spitzen dieser Pyramiden für den Strom bei der anodischen Ätzung eine bevorzugte Inhomogenität darstellen, wird der Ätzprozess genau hier beginnen und entsprechend seinem anisotropen Charakter auch in das Substrat fortgesetzt.

Durch dieses Verfahren zur definierten Ätzung ist es bei einer Stapelung von mehreren Lagen dieser Schichten möglich, bspw. durch Verwendung von Justiermarken einen einzelnen Hohlraum über die gesamte Reaktorlänge (einige cm) fortzusetzen. Gegenüber den ungeordneten Hohlräumen, oder aber auch sonstigen mikroporösen Materialien (z.B. Metallschäume, Granulate o.ä.) minimiert sich der Druckverlust über den Reformert deutlich, da keine "dead ends" in der Struktur entstehen.

Besonders reizvoll ist es, das selbstorganisierte Ätzen (ohne photolithographische Vorstrukturierung) mit dem Verfahren der photolithographischen Vorstrukturierung zu kombinieren. Beispielsweise ist es denkbar, einen Wafer zunächst auf der einen Seite mit Vorstrukturierung anzuätzen, anschließend umzu-

5 drehen und von der anderen Seite selbstorganisiert bis zum Durchbruch durch die vorstrukturierten Ätzgruben der gegenüberliegenden Seite durchzuätzen. Damit lassen sich die Vorteile des selbstorganisierten Ätzens (große erreichbare Oberfläche) mit denen des vorstrukturierten Ätzens (zumindest einseitige Ausrichtbarkeit der Hohlräume gegeneinander zur Vermeidung von dead ends) in vorteilhafter Weise kombinieren.

10 Ferner gestatten es die vorgeschlagenen Ätzverfahren, Wafer beliebigen Durchmessers zu strukturieren; eine wesentliche Voraussetzung für eine großtechnische und damit kostengünstige Realisierung des Herstellungsverfahrens.

15 Um die Haftung eines Katalysatormaterials am Katalysatorträger zu verbessern, ist es vorteilhaft, die geätzten Hohlräume vor dem Vereinzeln des Wafers zunächst noch mit einer metallischen Oberfläche zu versehen. Am besten eignet sich hierzu Aluminium, das auch sehr häufig in der etablierten Si-Technologie Einsatz findet. Zwei Arten der Oberflächenbedeckung sind möglich: Aluminium kann unter Vakuumbedingungen durch Verdampfen aus der Alu-Schmelze auf den Wafer und die Wände der geätzten Hohlräume aufgebracht werden.

25 Daneben kann eine metallische Oberfläche auch durch sog. Sputtern von Aluminium erzeugt werden. Dies ist ein Plasmaprozess, bei dem die ionisierten Teilchen aus dem Plasma auf ein metallisches Target (hier Alu) treffen, von dort Atome herausschlagen, die ihrerseits auf die darunter befindliche Probe deponiert werden.

30 Beide Methoden sind prinzipiell für die Beschichtung des Katalysatorträgers geeignet. Für die Funktion des Reformers ist die Dicke der abgeschiedenen Aluminiumschicht nicht maßgeblich. Es genügt daher eine Deposition von wenigen nm Aluminium. Selbstverständlich sind zur Realisation der metallischen Haftschrift auch Materialien wie beispielsweise Kupfer oder 35 Nickel bzw. deren Legierungen geeignet.

Für eine gute katalytische Wirkung des Reformers ist beispielsweise eine Platinbeschichtung besonders vorteilhaft. Grundsätzlich ist für eine gute Haftung der katalytisch aktiven Beschichtung auf der metallischen Haftschrift eine Anpassung der thermomechanischen Eigenschaften der verwendeten Materialien erforderlich; insbesondere sollten Materialien mit ähnlichen Längenausdehnungskoeffizienten verwendet werden, um das Auftreten von Spannungen der Schichten gegeneinander und damit die Gefahr der Ablösung von Schichten bei Temperaturschwankungen zu minimieren.

Das Aufbringen der katalytisch aktiven Schicht erfolgt in vorteilhafter Weise durch thermisches Spritzen oder Plasmaspritzen.

Das Prinzip thermischer Spritzverfahren besteht darin, daß der Beschichtungswerkstoff, der pulver- oder stabförmig vorliegen kann, in einer thermischen Energiequelle aufgeschmolzen und in schmelzflüssigem Zustand auf das Substrat beschleunigt wird.

Beim Plasmaspritzen wird die zum Aufschmelzen des Spritzwerkstoffes notwendige Energie durch ein Plasma erzeugt. An einer zentrisch angeordneten, wassergekühlten Kupferanode brennt beim Plasmaspritzen ein gasstabilisierter Lichtbogen hoher Energiedichte. Das zugefügte Plasmagas ionisiert zum Plasma und verlässt die Brenndüse mit hohen Geschwindigkeiten (etwa 300-700 m/s) bei Temperaturen von 15.000 bis 20.000 K. Der pulverförmige Beschichtungswerkstoff wird mittels eines Trägergases über Zuführkanäle in den Plasmastrahl eingebracht, dort aufgeschmolzen und mit hoher Geschwindigkeit auf das Substrat geschleudert.

Die beschriebenen Herstellungsverfahren erlauben es, den Reaktor mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorkörper in vorteilhafter Weise durch eine geeignete Wahl der Gehäusekonstruktion segmentweise aufzubauen. Somit kann unterschiedlichen An-

forderungen an den katalytischen Reaktor durch eine Kombination von Segmenten unterschiedlicher Anzahl und Bauart je nach Anwendungsgebiet Rechnung getragen werden.

- 5    Zudem erlaubt die hervorragende Miniaturisierbarkeit des erfindungsgemäßen Katalysatorkörpers seine vorteilhafte Verwendung in Anwendungen mit besonderen Anforderungen an den maximal benötigten Bauraum. Der Einsatz in Brennstoffzellensystemen für mobile Anwendungen, insbesondere in Kraftfahrzeugen,  
10 ist hierbei von besonderem Interesse.

DaimlerChrysler AG

Patentansprüche

- 5 1. Katalysatorkörper mit einem oder mehreren Schichtelementen mit geätzten, von strömungsfähigen Medien durchström-  
baren Hohlräumen wie bspw. Poren oder Kanälen,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die Hohlräume im wesentlichen senkrecht zur Oberflä-  
10 che der Schichtelemente angeordnet sind.
2. Katalysatorkörper nach Anspruch 1,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die Schichtelemente im wesentlichen aus Silizium o-  
15 der einem Silizium-Mischkristall bestehen.
3. Katalysatorkörper nach einem der vorangehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die zur Strömungsrichtung des Mediums senkrechten  
20 Abmessungen der Hohlräume variieren.
4. Katalysatorkörper nach einem der vorangehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die Oberflächen der Hohlräume eine metallische Be-  
25 schichtung aufweisen.
5. Katalysatorkörper nach einem der vorangehenden Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die Oberflächen der Hohlräume eine katalytisch akti-  
30 ve Beschichtung aufweisen.

6. Katalysatorkörper nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens zwei der Schichtelemente Justiermarken aufweisen.

5

7. Katalysatorkörper nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtelemente im wesentlichen aus elektrisch leitfähigem Material bestehen.

10

8. Verfahren zur Herstellung eines aus einzelnen Schichtelementen aufgebauten Katalysatorkörpers mit folgenden Verfahrensschritten:

15

- Ätzen von durchgehenden Hohlräumen, die im wesentlichen senkrecht zur Schichtoberfläche verlaufen, in die Schichtelemente,

- Aufeinanderstapeln der geätzten Schichtelemente

20

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Ätzen durch ein anodisches oder photoanodisches Ätzverfahren erfolgt.

10. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Ätzen durch ein plasmagestütztes Ätzverfahren erfolgt.

25

11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche 8-10, wobei zusätzlich Justiermarken auf den Schichtelementen aufgebracht werden.

30

12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche 8-11, wobei mindestens eine Schichtoberfläche durch einen photolithographischen Prozess vorstrukturiert wird.

35

13. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche 8-12, wobei die Oberflächen der Hohlräume mit einer metallischen Schicht versehen werden.

14. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche 8-13,  
wobei die Oberflächen der Hohlräume mit einer katalytisch  
wirksamen Schicht versehen werden.

5 15. Katalytischer Reaktor mit einem Gehäuse mit Zu- und Ab-  
leitungen für Reaktanden und einem Katalysatorkörper,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass er einen Katalysatorkörper nach den Ansprüchen 1-7  
aufweist.

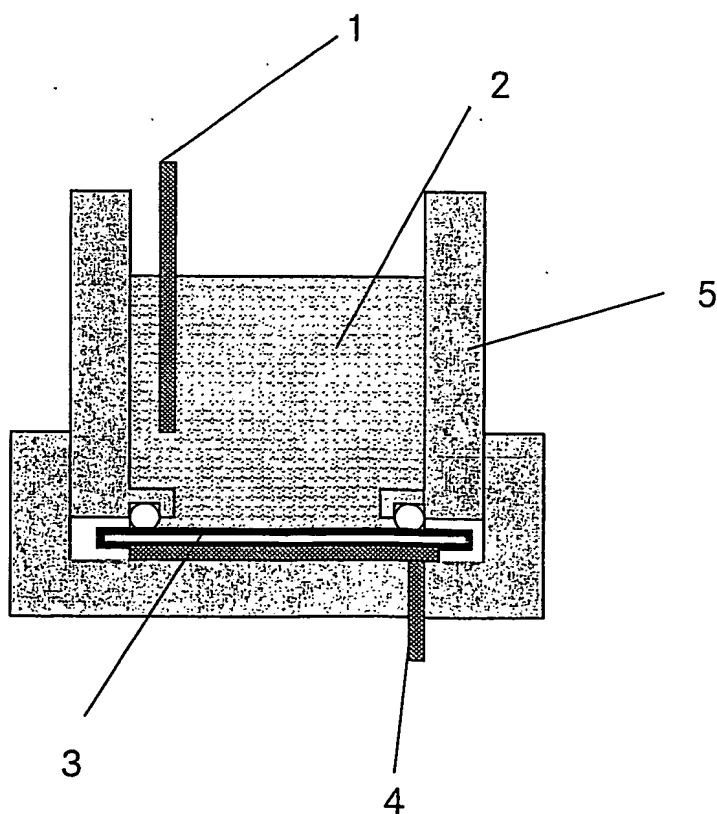
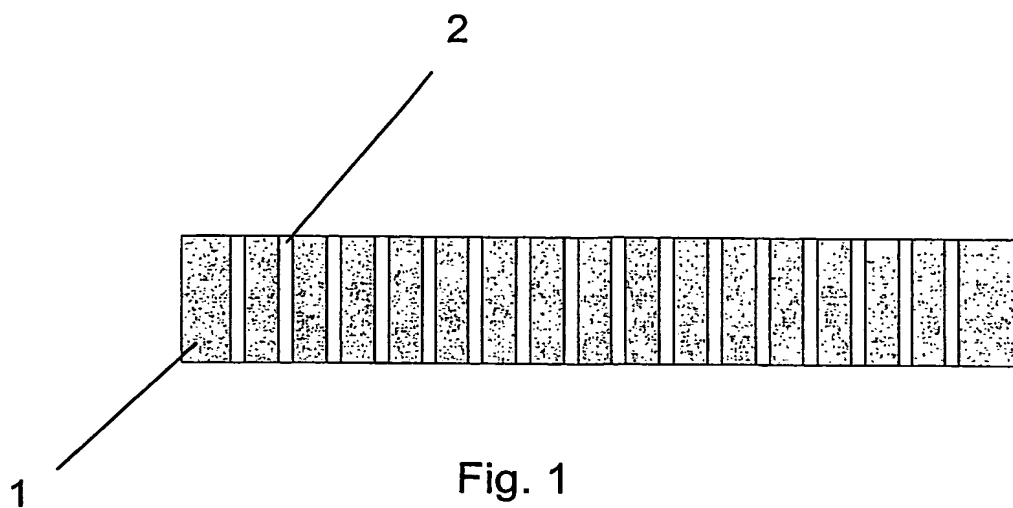
10

16. Katalytischer Reaktor nach Anspruch 15,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass er abschnittsweise mehrere Katalysatorkörper auf-  
weist.

15

17. Brennstoffzellensystem mit einem katalytischen Reaktor  
als Reformier und einer Brennstoffzelle,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass es einen katalytischen Reaktor nach Anspruch 15 oder  
20 16 aufweist.





A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 B01J19/00 B01J35/04 B01J23/42 C01B3/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 61147 A (WENDT HERMANN ; LEHMANN VOLKER (DE); OTTOW STEFAN (DE); REISINGER H) 2 December 1999 (1999-12-02)	1, 3-5, 15, 16
Y		2
A	the whole document	8, 9, 12-14
X	WO 00 13783 A (REICHENBACH FRANZ ; MANNESMANN AG (DE); HERDEG WOLFGANG (DE)) 16 March 2000 (2000-03-16) the whole document	1, 4, 5, 8, 13-17
Y	WO 98 50147 A (UNIV CALIFORNIA) 12 November 1998 (1998-11-12) the whole document	2
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 January 2004

Date of mailing of the international search report

27/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vlassis, M

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 440 872 A (PFEFFERLE WILLIAM C) 15 August 1995 (1995-08-15) column 6, line 11 - line 41 figures 1,2 -----	1, 5, 15, 16

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/09203

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9961147	A	02-12-1999	WO 9961147 A1	02-12-1999
			DE 59900511 D1	17-01-2002
			EP 1089813 A1	11-04-2001
			JP 2002516173 T	04-06-2002
WO 0013783	A	16-03-2000	DE 19841993 A1	09-03-2000
			AT 215843 T	15-04-2002
			AU 1147400 A	27-03-2000
			WO 0013783 A2	16-03-2000
			DE 29923630 U1	18-01-2001
			DE 59901222 D1	16-05-2002
			EP 1117479 A2	25-07-2001
WO 9850147	A	12-11-1998	AU 7477398 A	27-11-1998
			WO 9850147 A1	12-11-1998
US 5440872	A	15-08-1995	CA 2077190 A1	20-03-1993
			CA 2151656 A1	14-12-1996
			US 5466651 A	14-11-1995
			US 5342591 A	30-08-1994
			US 5051241 A	24-09-1991
			EP 0701093 A2	13-03-1996
			JP 8082420 A	26-03-1996
			EP 0558501 A1	08-09-1993
			GR 3024136 T3	31-10-1997
			JP 6501877 T	03-03-1994
			WO 9306347 A1	01-04-1993
			US 5376345 A	27-12-1994
			CA 2149471 A1	19-11-1995
			EP 0682982 A2	22-11-1995
			JP 8052356 A	27-02-1996

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 B01J19/00 B01J35/04 B01J23/42 C01B3/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 B01J C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 61147 A (WENDT HERMANN ; LEHMANN VOLKER (DE); OTTOW STEFAN (DE); REISINGER H) 2. Dezember 1999 (1999-12-02)	1,3-5, 15,16
Y		2
A	das ganze Dokument	8,9, 12-14
X	WO 00 13783 A (REICHENBACH FRANZ ; MANNESMANN AG (DE); HERDEG WOLFGANG (DE)) 16. März 2000 (2000-03-16) das ganze Dokument	1,4,5,8, 13-17
Y	WO 98 50147 A (UNIV CALIFORNIA) 12. November 1998 (1998-11-12) das ganze Dokument	2
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Januar 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/01/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vlassis, M

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE LITERATUR

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 440 872 A (PFEFFERLE WILLIAM C) 15. August 1995 (1995-08-15) Spalte 6, Zeile 11 - Zeile 41 Abbildungen 1,2 -----	1, 5, 15, 16

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT I**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09203

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9961147	A	02-12-1999	WO	9961147	A1	02-12-1999
			DE	59900511	D1	17-01-2002
			EP	1089813	A1	11-04-2001
			JP	2002516173	T	04-06-2002
WO 0013783	A	16-03-2000	DE	19841993	A1	09-03-2000
			AT	215843	T	15-04-2002
			AU	1147400	A	27-03-2000
			WO	0013783	A2	16-03-2000
			DE	29923630	U1	18-01-2001
			DE	59901222	D1	16-05-2002
WO 9850147	A	12-11-1998	EP	1117479	A2	25-07-2001
			AU	7477398	A	27-11-1998
US 5440872	A	15-08-1995	WO	9850147	A1	12-11-1998
			CA	2077190	A1	20-03-1993
			CA	2151656	A1	14-12-1996
			US	5466651	A	14-11-1995
			US	5342591	A	30-08-1994
			US	5051241	A	24-09-1991
			EP	0701093	A2	13-03-1996
			JP	8082420	A	26-03-1996
			EP	0558501	A1	08-09-1993
			GR	3024136	T3	31-10-1997
			JP	6501877	T	03-03-1994
			WO	9306347	A1	01-04-1993
			US	5376345	A	27-12-1994
			CA	2149471	A1	19-11-1995
			EP	0682982	A2	22-11-1995
			JP	8052356	A	27-02-1996